

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/100502 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09J 133/06**, 147/00, 7/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003918
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. April 2005 (14.04.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 019 433.5 19. April 2004 (19.04.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHUMACHER, Karl-Heinz** [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433 Neustadt (DE). **CHOI, Nok-young** [KR/DE]; Schanzstr. 25, 67063 Ludwigshafen (DE). **DRAGON, Andree** [DE/DE]; Rotkehlchenweg 1, 67346 Speyer (DE). **DIEHL, Heiko** [DE/DE]; Speyerer Str. 92, 67136 Fuggenheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONTACT ADHESIVE FOR PVC FILMS

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBSTOFF FÜR PVC-FOLIEN

(57) **Abstract:** The invention relates to an adhesive obtainable by radically polymerising compounds (monomers) which are ethylenically unsaturated and consist of at least 60 % by weight of so-called main monomers selected from C1-C20 alkyl(meth)acrylate, carboxylic acid vinylesters containing up to 20 C atoms, vinylaromatic compounds containing up to 20 C atoms, ethylenically unsaturated nitriles, vinyl halogenides, vinylether alcohols containing from 1 to 10 C atoms, aliphatic hydrocarbons containing from 2 to 4 C atoms and one or two double bonds or the mixture of said monomers and more than 1 % by weight of monomers having at least two non-conjugated polymerisable vinyl groups.

(57) **Zusammenfassung:** Klebstoff, enthaltend ein durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältliches Polymer, welches zu mindestens 60 Gew. % aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylthern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 C Atomen und einer oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, und zu mehr als 1 Gew. % aus Monomeren mit mindestens zwei nicht-konjugierten, polymerisierbaren Vinylgruppen aufgebaut ist.

WO 2005/100502 A1

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft einen Klebstoff, enthaltend
ein durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen
(Monomere) erhältliches Polymer, welches zu mindestens 60 Gew. % aus sogenann-
ten Hauptmonomeren, ausgewählt aus
10 C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden
Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitri-
len, Vinylhalogeniden, Vinyletheren von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, a-
liphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 C Atomen und einer oder zwei Doppel-
bindungen oder Mischungen dieser Monomeren, und
15 zu mehr als 1 Gew. % aus Monomeren mit mindestens zwei nicht-konjugierten, poly-
merisierbaren Vinylgruppen aufgebaut ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Klebstoffe zur Herstellung von
selbstklebenden Artikeln mit Weich-PVC als Trägermaterial.

- 20 Für Außenanwendungen werden häufig selbstklebende Etiketten und Bänder sowie
bedruckte Folien mit Weich-PVC als Trägermaterial eingesetzt. Weich-PVC-Folien ent-
halten niedermolekulare Weichmacher auf Phthalat Basis oder polymere Weichma-
cher. Ein Problem, das durch die Verwendung dieser Weichmacher auftritt, ist, dass
25 der Weichmacher aus der Folie in den Haftklebstoff migrieren kann. Hierdurch werden
die anwendungstechnischen Klebeeigenschaften beeinträchtigt. Sowohl die Kohäsion
des Klebstoffs, als auch die Adhäsion des Klebstoffs zur Oberfläche, auf die das Etikett
bzw. die Folie geklebt wird, werden durch die Migration des Weichmachers in den
Klebstoff im allgemeinen deutlich vermindert.

- 30 Im Außenbereich sind die selbstklebenden Artikel auch dem Einfluß von Feuchtigkeit
ausgesetzt.

- Die Einwirkung von Wasser auf den Klebstofffilm führt zu einer unerwünschten weißen
35 Trübung, welche Weißenlaufen genannt wird.

- Bei selbstklebenden Artikeln mit Polymerfolien, insbesondere Weich-PVC als Träger-
material, kommt es häufig zu einem Schrumpfen der Folie bei der späteren Verwen-
dung. Ein Schrumpfen ist insbesondere zu beobachten, wenn die selbstklebenden Arti-
40 kel bei der Verwendung erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind.

Gewünscht sind daher Klebstoffe, die selbstklebende Artikel mit einem verbesserten
Schrumpfverhalten ergeben.

Klebstoffe zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln mit Weich-PVC als Trägermaterial sind z.B. aus DE-A-10229733 (PF 53677) und DE-A-10345799 (PF 54935) bekannt. Sie werden auch in EP-A-454426 und EP-A-978551 beschrieben. Aus

- 5 WO 93/14161 sind Polymere mit maximal 1 % internem Vernetzer für diese Verwendung zu entnehmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Klebstoffe für selbstklebende Artikel mit möglichst geringer Schrumpfung und möglichst guter Wasserbeständigkeit (Weißanlaufen). Die Klebstoffe sollen weiterhin eine gute Adhäsion und Kohäsion haben, sowie gut verarbeitbar sein.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Klebstoffe und ihre Verwendung gefunden.

15

Der erfindungsgemäße Klebstoff enthält das oben definierte Polymer.

Das Polymer ist durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältlich.

20

Das Polymer besteht zu mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern

25

von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromatien mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

30

Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

35

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Bei-

40

spielen für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

10 Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate und Vinylaromatene, insbesondere Styrol und deren Mischungen.

15 Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.

20 Wesentliches Merkmal der Erfindung ist, dass das Polymer zu mehr als 1 Gew.-% aus Monomeren mit mindestens zwei nicht-konjugierten, polymerisierbaren Vinylgruppen aufgebaut ist (im nachfolgenden kurze interne Vernetzer genannt). Bevorzugte Vinylgruppen sind Acryl- bzw. Methacrylgruppen. Genannt seien z.B.: Divinylbenzol.

Besonders bevorzugt sind Alkandioldiacrylate oder Alkandioldi(meth)acrylate.

25 Ganz besonders bevorzugt sind Butandioldiacrylat oder Butandioldimethacrylat oder Hexandioldiacrylat oder Hexandioldimethacrylat.

30 Die Menge der internen Vernetzer beträgt vorzugsweise mindestens 1,1 Gew.-%, insbesondere mindestens 1,2 Gew.-%; die Menge beträgt im allgemeinen maximal 5 Gew.-% und insbesondere maximal 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer.

35 Neben den Hauptmonomeren und internen Vernetzern kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z.B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Monomere sind z.B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

40 Als weitere Monomere seien darüberhinaus Phenyloxyethylglykolmono- (meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth)acrylat genannt.

Das Polymer enthält vorzugsweise hydrophile Gruppen ausgewählt aus Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen und Carbonsäureamidgruppen. Der Gehalt dieser hydrophilen Gruppen beträgt insbesondere 0,001 bis 0,5 Mol auf 100 g Polymer.

- 5 Vorzugsweise ist der Gehalt mindestens 0,005 Mol besonders bevorzugt mindestens 0,008 Mol und maximal 0,2 Mol insbesondere maximal 0,1 Mol, ganz besonders bevorzugt maximal 0,05 bzw. 0,03 Mol auf 100 g/Polymer.

- 10 Besonders bevorzugt sind die hydrophilen Gruppen, ausgewählt aus Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und Carbonsäureamidgruppen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens 20 Mol-% der Gesamt molmenge dieser hydrophilen Gruppen um Carboxylgruppen.

- 15 Unter Carboxylgruppen werden sowohl Carbonsäuregruppen als auch deren Salze verstanden. Im Falle der Salze handelt es sich bevorzugt um Salze mit flüchtigen Basen, z.B. Ammoniak.

- 20 Die hydrophilen Gruppen können durch Copolymerisation der entsprechenden Monomere an das Polymer gebunden werden.

Bevorzugte Monomere mit hydrophilen Gruppen sind die oben genannten Monomere mit Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen, insbesondere z.B. Acrylsäure.

- 25 Insbesondere ist das Polymer zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus C₁ bis C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut.

- 30 Die Herstellung der Polymere erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

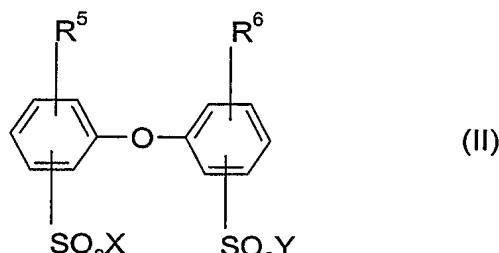
Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

- 35 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung

von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B.

- 5 ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).
- 10

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



- 15 worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R⁵, R⁶ lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R⁵ und R⁶ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R⁵ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R⁶ Wasserstoff oder R⁵ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).
- 20

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

25

30 Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Für die vorliegende Erfindung sind ionische Emulgatoren oder Schutzkolloide bevorzugt. Besonders bevorzugt handelt es sich um ionische Emulgatoren, insbesondere Salze und Säuren, wie Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Sulfate, Sulfonate oder Carboxylate.

5

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

10 Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

15

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

20 Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalosalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde

25 und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

30 Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

35

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%,

40 bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

- 5 Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z.B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan.
- 10 Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl 15 als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere 20 Monomeren in reiner oder in emulgierte Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z.B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.
- 25 Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach 30 Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.
- Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.
- Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

- 5 Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat
- 10 (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.
- 15

Das so hergestellte Polymer wird vorzugsweise in Form seiner wässrigen Dispersion verwendet.

- 20 Die mittlere Teilchengröße der in der wässrigen Dispersion dispergierten Polymerteilchen ist vorzugsweise kleiner 300 nm, insbesondere kleiner 200 nm. Besonders bevorzugt liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 140 und 200 nm.

Unter mittlerer Teilchengröße wird hier der d_{50} -Wert der Teilchengrößenverteilung verstanden, d.h. 50 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen kleineren Teilchendurchmesser als der d_{50} -Wert. Die Teilchengrößenverteilung kann in bekannter Weise mit der analytischen Ultrazentrifuge (W. Mäschtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), Seite 1025 – 1039) bestimmt werden.

- 30 Der pH-Wert der Polymerdispersion wird vorzugsweise auf pH größer 4,5, insbesondere auf einen pH-Wert zwischen 5 und 8 eingestellt.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren, bzw. des Polymeren beträgt vorzugsweise -60 bis 0°C, besonders bevorzugt -60 bis -10°C und ganz besonders bevorzugt -60 bis -20°C.

Die Glasübergangstemperatur lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "mid-point temperature") bestimmen.

- 40 Die Klebstoffe, vorzugsweise Haftklebstoffe, können allein aus dem Polymeren bzw. der wässrigen Dispersion des Polymeren bestehen.

Der Klebstoff benötigt keine externen Vernetzer. Ein Gehalt an externen Vernetzern ist daher im allgemeinen kleiner als 0,5 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polymer und insbesondere kleiner 0,1 Gew.-Teile. Besonders bevorzugt wird auf externe Vernetzer

5 ganz verzichtet.

Die Klebstoffe und Haftklebstoffe können weitere Zusatzstoffe enthalten Füllstoffe, Farbstoffe, Verlaufsmittel, Verdicker oder Tackifier (klebrigmachende Harze), Tackifier sind z.B. Naturharze, wie Kolophoniumharze und deren durch Disproportionierung oder
10 Isomerisierung, Polymerisation, Dimerisation, Hydrierung entstehenden Derivate. Diese können in ihrer Salzform (mit z.B. ein- oder mehrwertigen Gegenionen (Kationen) oder bevorzugt in ihrer veresterten Form vorliegen. Alkohole, die zur Veresterung verwendet werden, können ein- oder mehrwertig sein. Beispiele sind Methanol, Ethandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propanthiol, Pentaerythrit.

15

Des weiteren finden auch Kohlenwasserstoffharze, z.B. Cumaron-Inden-Harze, Polyterpen-Harze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis ungesättigter CH-Verbindungen, wie Butadien, Penten, Methylbuten, Isopren, Piperylen, Divinylmethan, Pentadien, Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Styrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol Verwendung.
20

Als Tackifier werden zunehmend auch Polyacrylate, welche ein geringes Molgewicht aufweisen, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyacrylate ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w unter 30 000. Die Polyacrylate bestehen bevorzugt zu mindestens 60, insbesondere mindestens 80 Gew.-% aus C₁-C₈ Alkyl(meth)acrylaten.
25

Bevorzugte Tackifier sind natürliche oder chemisch modifizierte Kolophoniumharze. Kolophoniumharze bestehen zum überwiegenden Teil aus Abietinsäure oder Abietinsäurederivaten.

30

Die Gewichtsmenge der Tackifier beträgt vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer (fest/fest).

Insbesondere eignet sich der Klebstoff bzw. Haftklebstoff zum Verbinden von Substra-

35 ten, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der zu verbindenden Substratoberflächen aus Weich-PVC ist. Zum Beispiel kann der Klebstoff auf einen Träger, z.B. aus Papier oder Kunststoff aufgetragen werden und der so beschichtete Träger (z.B. ein Etikett, Klebeband oder Folie) auf ein Substrat aus Weich-PVC geklebt werden.

40 Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Klebstoffe bzw. Haftklebstoffe zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, wie Etiketten, Klebebändern oder Klebefolien, z.B. Schutzfolien.

Die selbstklebenden Artikel bestehen im allgemeinen aus einem Träger und einer ein- oder beidseitig, vorzugsweise einseitig aufgebrachten Schicht des Klebstoffs.

- 5 Bei dem Trägermaterial kann es sich z.B. um Papier, vorzugsweise um Kunststofffolien aus Polyolefinen oder PVC handeln, besonders bevorzugt ist PVC, ganz besonders bevorzugt Weich-PVC.

Unter Weich-PVC versteht man Polyvinylchlorid, welches einen Gehalt an Weichmachern hat und eine erniedrigte Erweichungstemperatur aufweist. Übliche Weichmacher sind z.B. Phthalate, Epoxide, Adipinsäureester. Der Gehalt der Weichmacher im Weich-PVC beträgt i.a. mehr als 10, insbesondere mehr als 20 Gew.-%.

Bei Weich PVC können Weichmacher in die Klebstoffschicht migrieren und die Klebstoffeigenschaften deutlich verschlechtern. Mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff wirkt sich eine Migration der Weichmacher nicht oder kaum auf die Eigenschaften des Klebstoffs aus. Weiterhin ist vor allem bei Weich-PVC ein Schrumpfen der Substrate durch den erfindungsgemäßen Klebstoff vermieden oder verringert.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher insbesondere selbstklebende Artikel mit Weich-PVC als Trägermaterial und einer darauf beschichteten Klebstoffsicht aus dem obigen Klebstoff.

Zur Herstellung der Klebstoffsicht auf dem Trägermaterial kann das Trägermaterial
25 in üblicher Weise beschichtet werden.

Die erhaltenen, beschichteten Substrate werden z.B. als Selbstklebeartikel, wie Etiketten, Klebebänder oder Folien verwendet.

30 Die selbstklebenden Artikel mit Weich-PVC als Trägermaterial eignen sich insbesondere für Außenanwendungen.

Insbesondere können bedruckte selbstklebende Folien im Außenbereich verwendet und z. B. auf Reklametafeln oder Fahrzeuge aller Art geklebt werden.

35

Die erfindungsgemäßen selbstklebenden Artikel haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine gute Schälfestigkeit (Adhäsion) und Scherfestigkeit (Kohäsion). Die Eigenschaften bleiben auch bei Weich-PVC als Trägermaterial gut.

40 Eine Trübung der Klebstoffsicht durch Einwirkung von Feuchtigkeit (Weißanlaufen) ist nicht oder kaum zu beobachten. Die Klebstoffsicht hat daher eine hohe Wasser-

beständigkeit. Ein Schrumpfen der selbstklebenden Artikel ist kaum zu beobachten, auch nicht, wenn die Artikel hohen Temperaturen, z.B. mehr als 50°C, ausgesetzt sind.

Beispiele

5

Prüfmethoden

Dimensionsstabilität (Schrumpfverhalten):

- 10 Zur Bestimmung der Dimensionsstabilität mit der Kreuzschnittmethode werden die Klebstoffe auf Siliconpapier (Laufenberg NSA 1370 weiss Beschichtung 56 B 4) mit 25 g/m² trocken beschichtet. Nach der Trocknung 3 Minuten bei 90°C wird die Klebstoffschicht auf Weich-PVC Folie (Renolit weiss, SK-Monomer 80790 transferiert). Nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur wird das Siliconpapier abgezogen und die 15 beschichtete Weich-PVC Folie auf eine Glasplatte (25 cm x 25 cm) blasenfrei verklebt und angerollt. Wichtig ist, dass die Laufrichtung der Folie beachtet und gekennzeichnet wird. Die verklebte Folie wird nun mit einer Rasierklinge in einem Klingenthaler in der Mitte in Längs- und in Querrichtung mit je einem Schnitt geteilt. Nach dem Schneiden sollen vier gleich große Quadrate entstanden sein. Die Glasplatten werden anschließend bei 70°C gelagert. Nach 3 Tagen werden die Glasplatten etwa 1 Stunde bei RT abgekühlt und die Breite des Schnittspaltes im kalten Zustand gemessen.
- 20

Je geringer die Spaltbreite, um so besser ist das Schrumpfverhalten.

25 Schälfestigkeit

Weich-PVC wurde wie oben beschrieben mit Klebstoff beschichtet.

Anschließend wurde die Schälfestigkeit (Adhäsion) bestimmt.

30

Der beschichtete Träger wurde in 25 mm breite Prüfstreifen geschnitten.

- Bei der Bestimmung der Schälfestigkeit (Adhäsion) wurde jeweils ein 2,5 cm breiter Prüfstreifen auf einen Prüfkörper aus Stahl geklebt und mit einer 1 kg schweren Rolle 1 35 mal angerollt. Er wurde nach 1 Minute bzw. nach 24 Stunden Lagerung im Normklima mit einem Ende in die oberen Backen einer Zug–Dehnungs–Prüfapparatur eingespannt. Der Klebestreifen wurde mit 300 mm/min unter einem 180° Winkel von der Prüffläche abgezogen d.h. der Klebestreifen wurde umgebogen und parallel zum Prüfblech abgezogen und der dazu benötigte Kraftaufwand gemessen. Das Maß für die 40 Schälfestigkeit war die Kraft in N/2,5 cm, die sich als Durchschnittswert aus fünf Messungen ergab. Die Prüfung erfolgte ebenfalls im Normklima.

Weißenlaufen (Wasserbeständigkeit)

Die Prüfstreifen wurden in ein Wasserbad gehängt. Die Trübung des Klebstofffilms wurde über die Zeit beobachtet. Es wurde der Zeitpunkt bestimmt, an dem eine deutliche Trübung erkennbar wurde. Je länger der Zeitraum, um so besser ist die Wasser-

- 5 beständigkeit.

Ergebnisse:

- 10 Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

EHA: Ethylhexylacrylat

EA: Ethylacrylat

VAc: Vinylacetat

- 15 S: Styrol

AS: Acrylsäure

AMA: Allylmethacrylat

BDA: Butandioldiacrylat

DAP: Diallylphthalat

20

Copolymer, bestehend aus [pphm]	Schälfestigkeit auf Stahl nach 24 h (N/25 mm)	Weißenlaufen (sichtbares Weißenlaufen nach)	Schrumpf nach 3 d Lagerung bei 70°C (Spaltbreite nach Kreuzschnittmethode)
60 EHA / 27 EA / 5 VAc / 5 S / 3 AS ohne Vernetzer	30	2 h	0,4 mm
58,7 EHA / 27 EA / 5 VAc / 5S / 3 AS / 1,3 Butandioldiacrylat	9	2 h	0,1 mm
58,7 EHA / 27 EA / 5 VAc / 5 S / 3 AS / 1,3 AMA	1	10 sec	0,1 mm
EHA / EA / VAc / S / AS / 1,3 Diallylphthalat	11	20 min	0,1 mm

Patentansprüche

1. Klebstoff, enthaltend

- 5 ein durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) erhältliches Polymer, welches zu mindestens 60 Gew. % aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus
C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 C Atomen und einer oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren, und
10 zu mehr als 1 Gew. % aus Monomeren mit mindestens zwei nicht-konjugierten, polymerisierbaren Vinylgruppen aufgebaut ist.
- 15 2. Klebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 60 Gew. % aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut ist.
- 20 3. Klebstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zu 1,1 bis 5 Gew. % aus Alkandioldiacrylaten oder Alkandioldimethacrylate aufgebaut ist.
- 25 4. Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymer um ein Emulsionspolymerisat handelt.
5. Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff im übrigen keine weiteren Vernetzer enthält.
- 30 6. Klebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Haftklebstoff handelt.
7. Verwendung des Klebstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Verbinden von zwei Substraten, von denen mindestens eins aus PVC ist.
- 35 8. Verwendung des Klebstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Verbinden von zwei Substraten, von denen mindestens eins aus Weich-PVC ist.
9. Verwendung gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff, bzw Haftklebstoff auf Trägermaterial aus PVC oder Weich-PVC aufgebracht wird.
- 40 10. Selbstklebende Artikel erhältlich unter Verwendung gemäß Anspruch 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2005/003918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J133/06 C09J147/00 C09J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/14161 A (AVERY DENNISON CORPORATION) 22 July 1993 (1993-07-22) cited in the application claims 1-13 page 3, lines 1-4 page 5, lines 23-29 table 1 & US 5 420 195 A (MAYER ET AL) 30 May 1995 (1995-05-30)	1-10
X	US 4 113 540 A (PATELLA ET AL) 12 September 1978 (1978-09-12) claims 1-5 examples 1,2 column 2, lines 12-57	1,2,4-6
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2005

Date of mailing of the international search report

31/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003918

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 277 516 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION; NATIONAL STARCH AND CHEMICAL) 10 August 1988 (1988-08-10) claims 1-5 page 3, lines 22-25 -----	1-10
X	EP 0 950 698 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 October 1999 (1999-10-20) paragraph '0016! paragraph '0017! -----	1-6
A	EP 0 454 426 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 30 October 1991 (1991-10-30) cited in the application the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003918

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9314161	A	22-07-1993	US	5420195 A	30-05-1995	
			AU	675418 B2	06-02-1997	
			AU	3436493 A	03-08-1993	
			CA	2127281 A1	22-07-1993	
			DE	69330048 D1	26-04-2001	
			DE	69330048 T2	19-07-2001	
			EP	0620834 A1	26-10-1994	
			FI	943260 A	08-07-1994	
			JP	7506128 T	06-07-1995	
			KR	262136 B1	15-07-2000	
			MX	9300061 A1	01-11-1993	
			WO	9314161 A1	22-07-1993	
			US	5563205 A	08-10-1996	
US 5420195	A	30-05-1995	AU	675418 B2	06-02-1997	
			AU	3436493 A	03-08-1993	
			CA	2127281 A1	22-07-1993	
			DE	69330048 D1	26-04-2001	
			DE	69330048 T2	19-07-2001	
			EP	0620834 A1	26-10-1994	
			FI	943260 A	08-07-1994	
			JP	7506128 T	06-07-1995	
			KR	262136 B1	15-07-2000	
			MX	9300061 A1	01-11-1993	
			WO	9314161 A1	22-07-1993	
			US	5563205 A	08-10-1996	
US 4113540	A	12-09-1978	NONE			
EP 0277516	A	10-08-1988	US	4753846 A	28-06-1988	
			AT	67771 T	15-10-1991	
			AU	588721 B2	21-09-1989	
			AU	1094888 A	04-08-1988	
			CA	1323128 C	12-10-1993	
			DE	3865030 D1	31-10-1991	
			EP	0277516 A2	10-08-1988	
			FI	880438 A ,B,	03-08-1988	
			GR	3002789 T3	25-01-1993	
			JP	63243188 A	11-10-1988	
			US	4892917 A	09-01-1990	
EP 0950698	A	20-10-1999	DE	19816742 A1	21-10-1999	
			EP	0950698 A1	20-10-1999	
EP 0454426	A	30-10-1991	AU	634038 B2	11-02-1993	
			AU	7362891 A	07-11-1991	
			CA	2037987 A1	25-10-1991	
			DE	69129564 D1	16-07-1998	
			DE	69129564 T2	24-12-1998	
			DK	454426 T3	29-03-1999	
			EP	0454426 A2	30-10-1991	
			ES	2116994 T3	01-08-1998	
			IE	911020 A1	06-11-1991	
			JP	3053662 B2	19-06-2000	
			JP	5057843 A	09-03-1993	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003918

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J133/06 C09J147/00 C09J7/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09J C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93/14161 A (AVERY DENNISON CORPORATION) 22. Juli 1993 (1993-07-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-13 Seite 3, Zeilen 1-4 Seite 5, Zeilen 23-29 Tabelle 1 & US 5 420 195 A (MAYER ET AL) 30. Mai 1995 (1995-05-30)	1-10
X	US 4 113 540 A (PATELLA ET AL) 12. September 1978 (1978-09-12) Ansprüche 1-5 Beispiele 1,2 Spalte 2, Zeilen 12-57	1,2,4-6
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfandenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfandenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
12. Juli 2005	31/08/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Knutzen-Mies, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003918

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 277 516 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION; NATIONAL STARCH AND CHEMICAL) 10. August 1988 (1988-08-10) Ansprüche 1-5 Seite 3, Zeilen 22-25 -----	1-10
X	EP 0 950 698 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Absatz '0016! Absatz '0017! -----	1-6
A	EP 0 454 426 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 30. Oktober 1991 (1991-10-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003918

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9314161	A	22-07-1993		US 5420195 A AU 675418 B2 AU 3436493 A CA 2127281 A1 DE 69330048 D1 DE 69330048 T2 EP 0620834 A1 FI 943260 A JP 7506128 T KR 262136 B1 MX 9300061 A1 WO 9314161 A1 US 5563205 A		30-05-1995 06-02-1997 03-08-1993 22-07-1993 26-04-2001 19-07-2001 26-10-1994 08-07-1994 06-07-1995 15-07-2000 01-11-1993 22-07-1993 08-10-1996
US 5420195	A	30-05-1995		AU 675418 B2 AU 3436493 A CA 2127281 A1 DE 69330048 D1 DE 69330048 T2 EP 0620834 A1 FI 943260 A JP 7506128 T KR 262136 B1 MX 9300061 A1 WO 9314161 A1 US 5563205 A		06-02-1997 03-08-1993 22-07-1993 26-04-2001 19-07-2001 26-10-1994 08-07-1994 06-07-1995 15-07-2000 01-11-1993 22-07-1993 08-10-1996
US 4113540	A	12-09-1978		KEINE		
EP 0277516	A	10-08-1988		US 4753846 A AT 67771 T AU 588721 B2 AU 1094888 A CA 1323128 C DE 3865030 D1 EP 0277516 A2 FI 880438 A , B, GR 3002789 T3 JP 63243188 A US 4892917 A		28-06-1988 15-10-1991 21-09-1989 04-08-1988 12-10-1993 31-10-1991 10-08-1988 03-08-1988 25-01-1993 11-10-1988 09-01-1990
EP 0950698	A	20-10-1999		DE 19816742 A1 EP 0950698 A1		21-10-1999 20-10-1999
EP 0454426	A	30-10-1991		AU 634038 B2 AU 7362891 A CA 2037987 A1 DE 69129564 D1 DE 69129564 T2 DK 454426 T3 EP 0454426 A2 ES 2116994 T3 IE 911020 A1 JP 3053662 B2 JP 5057843 A		11-02-1993 07-11-1991 25-10-1991 16-07-1998 24-12-1998 29-03-1999 30-10-1991 01-08-1998 06-11-1991 19-06-2000 09-03-1993